



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

멀티채널 구조 탄소나노섬유의 제조 및 특성 평가

Fabrication and Property Evaluation of
Multi-channel Carbon Nanofibers

2014년 8월

서울대학교 대학원
재료공학부
양 호 성

국문초록

본 논문의 주제는 멀티채널 구조의 탄소나노섬유를 제조하는 방법과 이의 특성 연구이다. 또한 전지응용을 위해 실리콘을 포함한 멀티채널 구조의 탄소나노섬유의 제조 방법을 연구한 논문이다. 실리콘을 포함한 채널 수가 많을수록 실리콘의 비용량 부분의 향상효과를 입증하였으며 다음과 같은 연구 내용을 포함하였다.

먼저 멀티채널 구조의 탄소나노섬유 제조를 위해 core-cut 개념이 도입된 노즐을 최적 설계하여 나노섬유를 방사하였으며, FE-SEM과 TEM을 통해서 균일한 멀티채널 구조의 탄소나노섬유가 제조됨을 확인하였다. 이후 실리콘을 포함하고 있는 멀티채널 구조의 탄소나노섬유를 제조하였으며 이의 미세구조 및 물질 구성을 FE-SEM, TEM, WAXD, TGA를 이용하여 조사하였다.

galvanostatic 충·방전 시험을 통해 실리콘을 채운 멀티채널 탄소나노섬유의 전기화학적 특성을 측정하였으며, 채널수가 증가할수록 실리콘과 탄소 사이의 더 많은 접촉점이 도입됨으로써 채널수가 적은 경우에 비해서 증가된 실리콘의 비용량 및 더 높은 완충 효과가 발휘됨을 확인하였다.

한편 위의 실험을 토대로 리튬 이온전지의 음극, 양극, 분리막, 용기의 전기방사를 통해 나노배터리를 제조하기 위한 기초 실험으로 나노배터리 구성 물질의 전기방사성을 조사하였다.

주요어: 공축 전기방사, 전기화학적 특성, 리튬 이온전지, 멀티채널 탄소나노섬유, 실리콘이 채워진 멀티채널 탄소나노섬유

학번: 2012-23147

목 차

1. 서론	1
2. 실험	3
2.1. 멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 제조	3
2.1.1 용액 준비	3
2.1.2 노즐 설계	5
2.1.3 전기방사	5
2.1.4 열처리 공정	6
2.1.5 전지 시험 준비	8
2.2 멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 멀티채널탄소나노섬유의 평가	9
2.2.1 전자현미경 (FE-SEM, TEM) 분석	9
2.2.2 XRD 분석	9
2.2.3 TGA 분석	9
2.2.4 전지 특성 분석	10
2.3 나노배터리 제조	10
2.3.1 용액 제조	10
2.3.2 노즐 설계	12
2.3.3 전기방사	14
2.3.4 열처리 공정	14
2.4 나노배터리 특성 평가	15
2.4.1 음극 평가	16
2.4.2 양극 평가	16
2.4.3 분리막 평가	16
2.4.4 구조 형성 실험 및 나노배터리 제조	16

3. 실험 결과 및 고찰	16
3.1. 멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 제조 ...	17
3.1.1. 멀티채널 탄소나노섬유 형성	17
3.1.2. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유 형성	20
3.1.3. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 XRD 분석	23
3.1.4. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 TGA 분석	24
3.2. 멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 탄소나노섬유의 전지 시험	26
3.2.1. 멀티채널 탄소나노섬유의 전지 시험	26
3.2.2. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 전지 시험	27
3.3 나노배터리 평가.....	33
3.3.1 음극 평가.....	33
3.3.2 양극 평가.....	34
3.3.3 분리막 평가	36
3.3.4 구조 확인	38
4. 결론	39
참고 문헌.....	41
ABSTRACT	46

표 목 록

Table 1. Diameter, shell depth, and channel diameter of mcHCNF and SimcHCNF (nm).....	20
Table 2. Calculated quantity fraction of Si and C in SimcHCNF based on TGA	25
Table 3. Retention capacity at 50th cycle of SimcHCNF	31

그림 목록

Figure 1. Electrospinning process and nozzle design: schematic diagram.....	4
Figure 2. Heat treatment process for carbon nanofibers.....	6
Figure 3. Structural change of (a) 2-channel SAN core/PAN shell NF (b) Si-filled 2-channel SAN core/PAN shell NF during heat treatment. ‘NF’ represents nanofibers.	7
Figure 4. (a) 2-channel 2 layered nozzle and (b) 2-channel 3 layered nozzle.....	12
Figure 5. electrospinning system of 2-channel 3 layered nozzle system	14
Figure 6. structural change of nanobattery during heat treatment.....	15
Figure 7. FE-SEM images of 2cHCNF with (a) high magnitude, (b) low magnitude, and 4cHCNF with (d) high magnitude, (e) low magnitude. TEM images of (c) 2cHCNF and (f) 4cHCNF.....	19
Figure 8. FE-SEM images of Si2cHCNF with (a) high magnitude, (b) low magnitude, and Si4cHCNF with (d) high magnitude, (e)low magnitude and SEM image of Si1cHCNF with (g) high magnitude. TEM image of (c) Si2cHCNF and (f) Si4cHCNF.....	23
Figure 9. WAXD pattern of SimcHCNF.....	23
Figure 10. TGA of SimcHCNF.....	24
Figure 11. Comparison of the cycling performances of mcHCNF.....	26

Figure 12. Comparison of (a) cycling performances of SimcHCNF, differential capacity at (b) 1st, (c) 25th, and (d)50th of SimcHCNF.....	29
Figure 13. Recalculated cycling performances based on Si quantity in SimcHCNF	31
Figure 14. FE-SEM images of single electrospun (a) silicon: PAN-co-MAA nanofiber and (b) silicon : carbon nanofiber	33
Figure 15. FE-SEM image of single electrospun LFP precursor: PAN	34
Figure 16. WAXD of heat treated LFP	35
Figure 17. FE-SEM image of single electrospun (a) alumina nanoparticle: SAN and (b) zonyl (fluorosurfactant, Dupont) added alumina: SAN.....	36
Figure 18. WAXD of heat treated single electrospun aluminium nanoparticle: SAN.....	37
Figure 19. Two carbon wires embedded carbon nanofibers...	38

1. 서론

전기방사의 기본 거동은 1897년 Rayleigh에 의해서 처음 발견되었으며 이를 정리하여 1934년에 특허로 낸 이는 Formhals이다 [1]. 전기방사 노즐 끝의 고분자 용액에 큰 전기장을 인가하여 이때 고분자 용액의 표면에 형성되는 정전기적 반발력이 고분자 용액의 표면 장력보다 크게 되면 지름이 2 nm에서 수 마이크로 크기의 나노섬유가 만들어진다[1]. 작은 섬유의 지름에서 오는 넓은 표면적과 1차원적인 나노효과로 인해, 필터, 촉매, 센서, 스카폴드, 에너지 저장매체 등 여러 분야에서 활발히 적용되고 있다[2-5]. 이러한 경향에 따라 전기방사의 변수와 응용에 따라 많은 전기방사 기술과 디자인이 발달되어 왔다[4].

이 중, 코어-셸(core-shell) 구조를 가지는 섬유를 만들어 내는 공축 전기방사(coaxial electrospinning)는 2000년대 초반부터 관심을 모아왔다. 이는 공축 전기방사가 소개되기 전부터 코어-셸 구조는 몇몇의 응용분야에서 향상된 물질 성능을 보여주었기 때문이다[6-11]. 이런 코어-셸 구조의 대표적인 예로 어떤 섬유에서도 볼 수 없는 강한 기계적 강도를 가지는 거미줄이 있다. 게다가 공축 전기방사에서 셸 부분의 고분자는 코어 부분의 물질을 담겨주는 역할을 하기 때문에, 코어 부분은 그것의 점도나 어떤 종류의 물질인가가 단독 전기방사(single electrospinning)에 비해 크게 영향을 받지 않는다. 그래서 코어 부분에 심지어 오일(oil), 무기 재료, CNT(carbon nanotube), 그래핀(grapheme)과 같은 방사가 어려운 전도성 물질을 첨가하여도 쉽게 전기방사된다[12-15]. 이런 공축 전기방사는 Loscertales [16]와 Sun [11]에 의해서 처음으로 소개되었으며 그들은 공축 전기방사 공정의 원리와 성능을

간단하게 정리하였다. 공축 전기방사를 바탕으로 몇 가지 내부 구조의 나노섬유가 소개 되었다. : Wire-in-tube [13, 17, 18], 멀티 채널(multi-channel) [19-21], tube-in-tube. 이러한 구조에서 각 층을 구성하는 고분자들 간의 비혼합성(immiscibility)과 노즐(nozzle) 디자인이 명확한 내부 구조를 형성하는데 중요한 역할을 한다 [19]. 이러한 구조와 이들의 응용분야에 관한 연구는 아직 초기 단계이다.

전기방사를 통한 multi-channel 나노섬유 제조를 다루는 몇 논문에서는 채널의 형성이 방사된 섬유 내부의 분산된 고분자(방사 후 열처리로 제거)나 전기방사 이후 틀을 이용하여 채널을 형성하기 때문에 섬유 내부의 multi-channel 형성이 완벽한 제어 하에 있지 않다 [22-24]. 게다가 multi-channel 나노섬유 제조에 주로 쓰이는 물질은 polyvinylpyrrolidone(PVP)로 제한되어 있으며 어떤 물질을 multi-channel 내부에 채워 넣는 시도는 아직 보고되지 않았다. Multi-channel 나노섬유의 응용에 있어서, 향상된 성능은 표면적 증가에서 온다 [20, 22]. 따라서 우리는 공축 방사를 이용한 silicon-filled multi-channel 나노섬유를 리튬 이온전지 음극으로 사용하였을 때 나노섬유의 더 넓은 표면적으로 인한 카본과 실리콘 사이의 더 많은 접촉점을 만들어 주기 때문에 더 향상된 전기화학적 성능을 기대하였다.

이 연구에서 우리는 성공적으로 multi-channel poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) 코어 /polyacrylonitrile (PAN) 쉘 나노섬유를 이전 연구에서 축적된 물질 조성, 노즐 디자인, 전기방사 조건을 이용하여 제조하였다 [25-27]. 제조된 섬유는 열처리 공정을 거쳐 멀티채널 탄소나노섬유 (mcHCNF)로 바뀐다. 이를 통해 우리는 완전히 제어된 채널 제조를 보였다. 이에 대한

응용으로 silicon-filled 멀티채널 탄소나노섬유 (SimcHCNF)를 실리콘 도입을 제외하고는 mcHCNF의 제조법과 같은 공정을 거쳐 제조하였으며 이를 리튬 이온전지 음극으로 이용하여 galvanostatic 충·방전 시험을 통해서 평가되었다. 또한 멀티채널 탄소나노섬유 제조시 사용한 방사기술과 노즐 설계를 토대로 2-채널 3-레이어드(layered) 구조의 나노섬유 제조를 시도를 하였다. 그 코어 부분인 2-채널에는 양극(cathode)인 lithium iron phosphate (LiFePO_4 , LFP) 전구체와 PAN 용액 [28, 29]을 음극(anode)인 실리콘과 PAN 용액 [14, 27]을 각각 주입하고 미들(middle) 층에는 분리막 역할을 하는 aluminium oxide (alumina) [30, 31]와 SAN 용액을 셀에는 코어와 미들의 형태를 잡아주기 위한 용기 역할로 PAN 용액을 주입하는 형태로 실험을 계획하였으며 이를 위한 기초 실험으로 나노배터리 구성 물질의 전기방사성을 조사하였다. 방사된 섬유는 열처리 과정을 거쳐서 FE-SEM을 통해 형태를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 멀티채널

탄소나노섬유의 제조

2.1.1 용액 준비

본 실험에서는 polyacrylonitrile (PAN, $M_w=200,000$ g/mol, Mitsui chemical)과 styrene-co-acrylonitrile (SAN, AN 28.5 mol%, $M_w=120,000$ g/mol, cheil industries)가 각각 N,N-

dimethylformide (DMF, purity 99.5%, Daejung chemical)에 용해되었으며 그 농도는 각각 20, 30 wt%로 준비하였다. SimHCNF의 제조에 이용될 코어 용액으로 Si 나노파티클 (1 g, $D < 100$ nm, Aldrich)을 DMF (7g)에 3 시간 동안 초음파 처리되어 분산되었으며 그리고 SAN (3g)이 용액에 첨가되었다. 제조된 용액들은 12 시간 이상 90 °C에서 320 rpm으로 교반하여 PAN과 SAN 용액을 균일하게 용해하였다. 이 후 상온까지 서냉 후 방사하였다. PAN과 SAN 용액은 각각 카본 전구체와 열분해되는 코어 물질로 사용되었다.

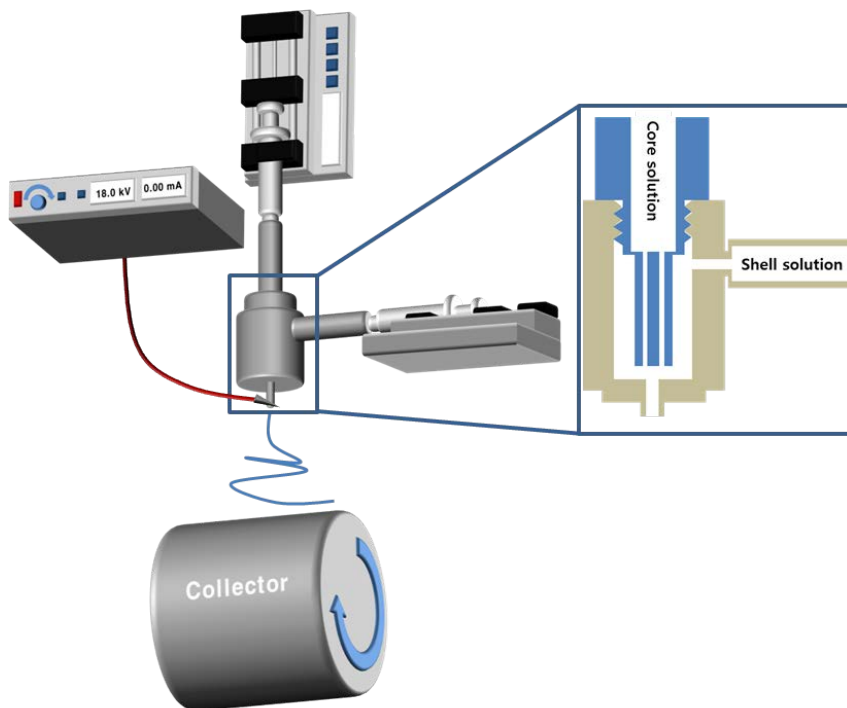


Figure 1. Electrospinning process and nozzle design; schematic diagram

2.1.2. 노즐 설계

Fig. 1의 노즐 부분은 2-channel 탄소나노섬유 (2cHCNF)를 제조하는데 사용되는 코어 노즐과 셸 노즐을 보여준다. 노즐 설계에서 코어 노즐의 용액이 나오는 부분과 셸 노즐에서 셸 용액이 주입되는 부분의 사이의 거리를 이격함으로써 셸의 PAN이 코어의 SAN을 잘 덮을 수 있도록 하였다. 또한 이 거리를 조절함으로써 셸의 PAN 용액의 수평 방향 유동이 수직 방향으로 수렴함으로써 코어의 SAN 용액 수직 유동을 방해하지 않도록 하였다. 일반 노즐과 달리 코어 용액과 셸 용액의 만나는 지점을 셸 노즐 내에 형성하였다. 이로 인해 고전압 인가로 인한 Taylor cone 형성 전에 두 용액의 유체역학적 영향을 안정화 시킬 시간을 확보하며 더 나은 전기방사성과 열처리 이후 명확한 층 구조의 탄소나노섬유를 얻을 수 있다 [13, 14, 25–27]. 4-channel 탄소나노섬유 (4cHCNF)의 제조에서 4-channel 코어 노즐의 경우 구멍의 개수를 제외하고 모든 수치가 같으며 셸 노즐 또한 2cHCNF 제조에서 이용한 것과 같다.

2.1.3. 전기방사

전기방사는 Fig. 1과 같이 주사기와 섬유 집속 장치(원통형 회전 드럼-알루미늄 호일 사용) 사이에 고전압을 인가하여 용액을 뽑아냄과 동시에 용매를 날려 원하는 물질의 섬유를 집속하는 방법이다. 본 연구에서는 전기방사 장치 (Nanotechnic 사)를 이용하여 탄소나노섬유를 제조하였다. 우리의 이전 연구에서 [25–27] 코어와 셸 용액으로 사용되는 PAN과 SAN은 물질간에 침전 발생이 없고, 큰 전도성 차이, 같은 용매 (DMF), 비혼합성 그리고 열처리 공정 중의 다른 변형으로 인해 공축 전기방사에 매우 적합한 물질들이

다. 전기방사 조건으로는 인가 전압을 18 kV로 tip-to-collector 거리 (TCD)는 15 cm로 설정하였으며 코어와 셸의 유동 속도 (flow rate)는 각각 0.5와 1.25 ml/h로 설정하였다. Fig. 1과 같이 코어부의 SAN 용액은 수직으로 PAN 용액은 수평 방향으로 주입되었다. 공축 전기방사로 멀티 SAN 코어/PAN 셸과 멀티 Si + SAN 코어/PAN 셸을 준비하였다.

2.1.4. 열처리 공정

전기방사한 시료를 알루미늄 보트에 넣고 관상로 (tube furnace)에서 Fig. 2와 같이 열처리를 진행하였다.

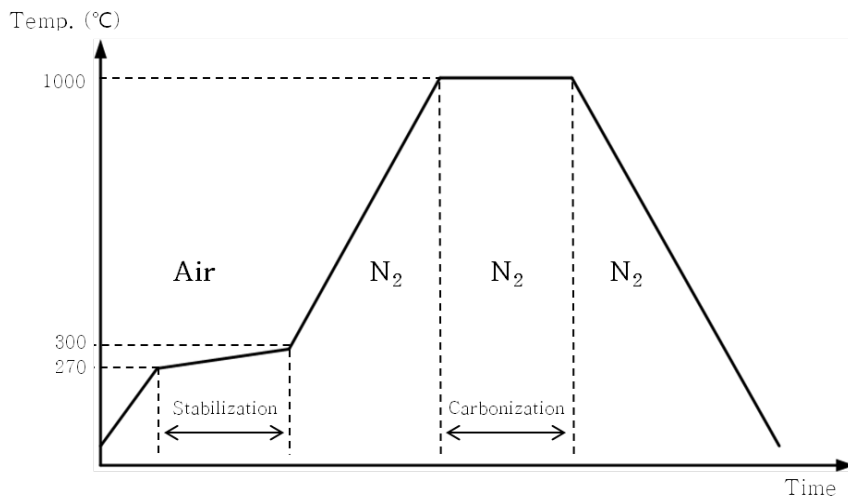
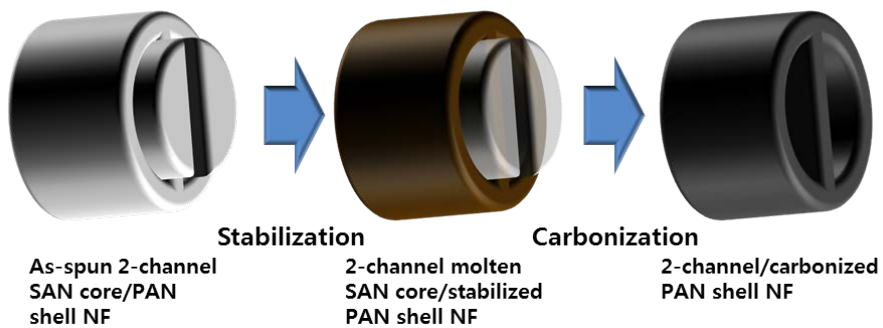


Figure 2. Heat treatment process for carbon nanofibers

멀티 SAN 코어/PAN 셸 나노섬유는 PAN 셸의 안정화 (stabilization)와 카본화 (carbonization)로 구성된 열처리 과정을 거쳤다. 상온에서 270 °C까지 분당 10 °C로 승온 한 뒤, 270 °C에서 300 °C까지 1 시간 동안 안정화 단계를 거쳤다. 안정화 단계는

공기 중에서 진행되었다. 이 후 1000 ℃까지 분당 10 ℃로 승온한 뒤, 1000 ℃에서 1시간 동안 N₂ 분위기에서 탄소화 단계를 거쳤다. 탄소화 공정을 거친 탄소나노섬유는 관상로 안에서 상온까지 서서히 냉각시켰다.



(a)

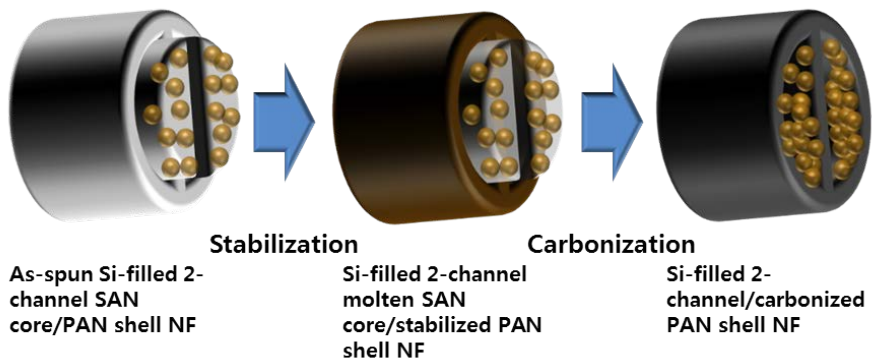


Figure 3. Structural change of (a) 2-channel SAN core/PAN shell NF
(b) Si-filled 2-channel SAN core/PAN shell NF during heat treatment. 'NF' represents nanofibers.

Fig. 3은 열처리 중 As-spun 2-channel SAN core/PAN shell NF와 As-spun Si-filled 2-channel SAN core/PAN shell의 형태 변화이다. 안정화 단계에서 (270 ~ 300 °C)는 코어의 SAN은 부분적으로 녹기 시작하며 쉘의 PAN은 사다리 (ladder) 형태 구조로 바뀌게 된다. 이 PAN의 사다리 구조는 SAN이 열분해 되더라도 채널 형태를 유지할 수 있는 충분한 강도를 지니게 된다. 400 °C 이후에 SAN은 완전히 열분해 되어 채널 안에는 중공 형태 (a)나 Si (b)만을 남기고 PAN은 탄소화가 진행된다.

2.1.5. 전지 시험 준비

전기화학적 특성을 측정하기 위해 활물질 (mcHCNF와 SimcHCNF), 카본 블랙 (carbon black, conducting agent), poly amide imide (PAI, binder)가 7:2:1의 무게 비율로 N-methyl pyrrolidone (NMP)에 용해되었다. 이 슬러리 (slurry)는 copper foil에 발라졌으며 200 °C에서 4 시간 동안 건조하였다. Lithium foil이 반대 전극 및 비교 전극으로 이용되었으며 ethylene carbonate (EC, PANAX)와 diethylene carbonate (DEC, PANAX)가 5:5의 부피비로 섞인 용매에 1 M LiPF₆로 섞은 용액을 전해질로 사용하였다.

2.2 멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 멀티채널탄소나노섬유의 평가

2.2.1. 전자현미경 (FE-SEM, TEM) 분석

Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) (JSM-7600F, JEOL KOREA)을 통해 탄소나노섬유의 단면 및 직경을 분석하였다. 또한 탄소나노섬유의 내부 구조를 분석하기 위해 high resolution transmission electron microscope (HR-TEM, JEM-3000F)를 사용하였다. HR-TEM용 시편 준비를 위해서 증류수에 탄소나노섬유를 으깨어 넣은 뒤, carbon grid로 시편을 건져 내고 이를 건조 시켰다.

2.2.2. XRD 분석

제조된 SimcHCNF를 분말 형태로 갈아 X-ray diffraction (XRD, New D8-Advance, Bruker miller)을 측정하였다. 인가한 X-ray는 0.154 nm의 파장을 갖는다.

2.2.3. TGA 분석

SimcHCNF 내의 탄소와 Si의 함량비를 알기위해서 제조된 SimcHCNF를 분말 형태로 갈아 thermogravimetric analysis (TGA, METTLER TOLEDO)을 진행하였다. 상온에서 850 ℃까지 분당 10 ℃로 승온하였고, 챔버 내에는 공기 분위기를 유지하였다.

2.2.4. 전지 특성 분석

mcHCNF와 SimcHCNF의 전기화학 특성을 분석하기 위해서 Galvanostatic charge-discharge 시험이 0.01에서 1.5 V 사이에서 50 mA/g에서 진행되었다.

2.3 나노배터리 제조

2.3.1. 용액 제조

코어 양극

Lithium acetate, phosphoric acid, iron acetate (Sigma Aldrich)를 1:1:1의 몰비로 DMF에 섞은 후 상온에서 320 rpm으로 24 시간 동안 교반하여 분산한다. LFP 전구체가 잘 분산된 후 PAN (polyacrylonitrile co-polymer with 6% metahacrylic acid, Mw=80,000, Polyscience) 을 추가하여 상온에서 320 rpm으로 12 시간 동안 교반하였다.

코어 음극

실리콘 나노파티클을 DMF에 3 시간 동안 초음파 처리 하여 분산 하였으며 이 후 PAN을 추가하여 90 ℃에서 12 시간 동안 320 rpm으로 교반하였다. 양극과 음극에 PAN 을 추가하는 이유는 전기방사성 확보, 실리콘과 LFP의 경우 전기 전도성이 낮기 때문에 열처리 이 후 탄소로 변하는 PAN을 추가시켜 전도성을 보강해주며 LFP나 Si 둘 다 파티클 형상이기 때문에 흩어지지 않게 잡아주는 역할을 한다.

미들 분리막

Aluminium oxide 나노파티클 (D<50 nm, Sigma Aldrich)를 3 시간 동안의 초음파 처리를 통해서 DMF에 분산 시키고 SAN을 추

가하여 90 ℃에서 6 시간 동안 320 rpm으로 교반하였다.

셀 용기

PAN을 DMF에 15 wt%의 농도로 12 시간 동안 90 ℃에서 320 rpm으로 교반하였다.

각기 제조된 용액의 전기방사성을 확인하기 위해서 본 실험 전 먼저 단독 전기방사를 진행하였다.

2.3.2. 노즐 설계

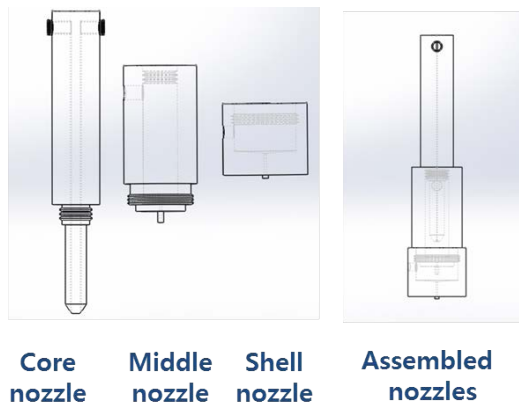
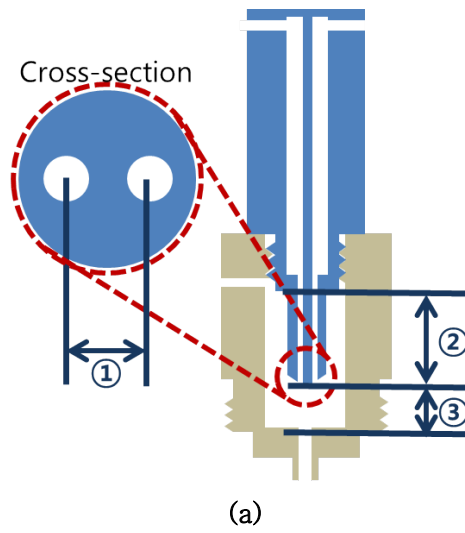


Figure 4. (a) 2-channel 2 layered nozzle and (b) 2-channel 3 layered nozzle

노즐 설계는 앞서 설명한 멀티채널 탄소나노섬유 제조에 사용하였던 노즐을 참고하였다. Fig. 4(a)에서 ①, ②, ③의 측면에서 코어 노즐을 설계하였다. ①의 경우 channel distance로 이 거리가 멀게되면 3번째 층과 코어의 wire가 붙게 되거나 너무 가까우면 두 wire가 붙게 되는 경우가 생긴다. 따라서 이 거리는 멀티채널 탄소나노섬유 제조에 사용하였던 코어 노즐과 같은 값으로 설정하였다. ②의 경우 core nozzle exit pipe length로 이 거리가 짧으면 미들 층이 코어 층을 완전히 감싸지 못 한다. ③의 경우 두 유체가 만나면서 복합유체의 안정화 거리가 필요하며 이를 core-cut depth로 표현하였다. 미들 노즐은 멀티채널 탄소나노섬유 제조에 사용한 노즐을 사용하였으며 fig. 4(b)에 나타나는 쉘 노즐은 3중 방사에 대해서 연구했던 실험실의 이전 연구에서 참조하였다 [13].

2.3.3. 전기방사

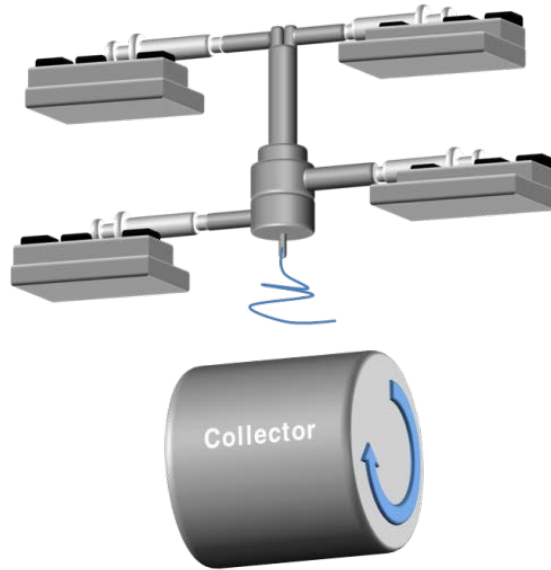


Figure 5. electrospinning system of 2-channel 3 layered nozzle system

코어의 각 채널, 미들 층, 셸 층에 각기 다른 물질들이 들어가기 때문에 총 4대의 시린지 펌프 (syringe pump)가 필요하다 (fig. 5). 코어의 2-채널, 미들, 셸의 유동속도는 각각 0.25, 0.25, 1, 1.25ml/h로 설정하였으며 TCD는 15cm, 인가 전압은 20 kV로 설정하였다.

2.3.4. 열처리 공정

LFP 전구체에서 LFP가 형성되기 위해서는 보통 700 ~800 ℃에서 진행하며 이는 그 보다 높은 온도에서는 lithium이 증발할 수 있기 때문이다 [28, 29, 32]. 상온에서 270 ℃까지 분당 10 ℃로 승온 한 뒤, 270 ℃에서 300 ℃까지 1 시간 동안 안정화 단계를

거쳤다. 안정화 단계는 공기 중에서 진행되었다. 이 후 750 ℃까지 분당 10 ℃로 승온 한 뒤, 750 ℃에서 12시간 동안 N₂ 분위기에서 탄소화 및 LFP 형성 단계를 거쳤다. 이 후 시료는 관상로 안에서 상온까지 서서히 냉각시켰다. Fig. 6는 열처리 공정 중의 형태 변화 이다. 안정화 공정에서 2-채널 코어 층과 셸 층의 PAN는 안정화되어 사다리 구조를 가지게 되며 미들 층의 SAN은 일부분이 녹기 시작한다. 이 후 온도에서 안정화된 PAN는 탄화되어 turbostratic 탄소를 형성하며 코어 양극 층에서는 LFP 전구체는 LFP를 형성하게된다. 미들 층의 SAN은 완전히 열분해되어 Aluminium oxide만이 남게 된다.

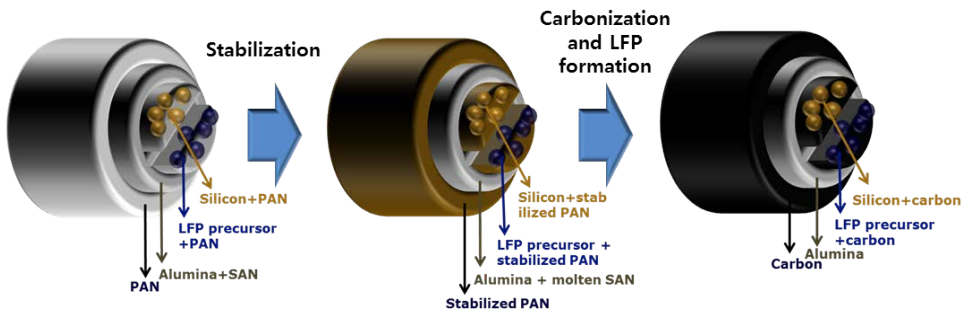


Figure 6. structural change of nanobattery during heat treatment

2.4. 나노배터리 특성 평가

2.4.1. 음극 평가

실리콘과 PAN 혼합 용액의 단독 전기방사 시 (유동 속도: 0.5 ml/h, 인가 전압: 20 kV, TCD: 15cm)의 거동과 그 형태를 FE-SEM을 통해서 관찰하였다.

2.4.2. 양극 평가

LFP 전구체와 PAN 혼합 용액의 단독 전기방사 시의 거동과 그 형태를 FE-SEM을 통해서 관찰하였으며 실제로 열처리 후 LFP가 형성되는지 시료를 갈아서 X-ray diffraction 분석을 하였다.

2.4.3. 분리막 평가

Aluminium oxide와 SAN 혼합 용액을 단독 전기방사 시의 거동과 그 형태를 FE-SEM을 통해서 관찰하였으며 열처리 후에도 aluminium oxide 형태가 유지되는지 X-ray diffraction 분석을 하였다.

2.4.4. 구조 형성 실험 및 나노배터리 제조

전기방사가 용이한 물질들을 이용해서 먼저 목표로하는 구조를 만들고 2.3.1.에서 만든 각각의 용액을 전기방사 시스템에 주입하여 나노배터리를 제조하였으며 FE-SEM을 이용해 단면을 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 제조

3.1.1. 멀티채널 탄소나노섬유 형성

Fig. 7는 열처리 이 후 2-channel 탄소나노섬유 (2cHCNF)와 4-channel 탄소나노섬유 (4cHCNF)의 FE-SEM과 TEM 이미지를 보여준다. 2cHCNF와 4cHCNF의 지름은 각각 671.02와 641.99 nm 이다 (Table 1). 2cHCNF와 4cHCNF의 단면 이미지 (fig. 7(a, d))에서 2cHCNF와 4cHCNF의 단면은 둥근 형태의 모양이나 2cHCNF의 단면은 타원에 가깝다. 2cHCNF와 4cHCNF의 이심률은 각각 0.45와 0.29이다. 이심률은 원에 얼마나 가까운지를 알려주는 지표이며 수치가 0에 더 가까울수록 더 둥근 원의 형태에 가깝다. Fig. 7(a)에서 2cHCNF 섬유와 내부 채널의 이심률 중심은 서로 다른 것을 알 수 있는데 푸른 화살표 부분보다 좀 더 많은 PAN 양을 가지는 붉은 화살표 부분의 PAN이 열처리 중 더 많이 소실되므로 내부 채널은 붉은 화살표 부분으로 좀 더 많은 공간을 확보하게 된다. 반면에 fig. 7(d)에서는 4cHCNF는 내부 채널과 PAN 쉼의 어느 방향으로도 거의 비슷한 PAN 양을 가지기 때문에 4cHCNF는 2cHCNF보다 더 둥근 형태를 가진다. 그러나 앞서 말했던 사실로 인해서 4cHCNF의 내부 채널 지름 (204.80 nm)은 2cHCNF의 내부 채널 지름 (310. 25nm)보다 더 작은 값을 가진다 (Table 1). Fig. 7(b, e) 에서 모든 섬유가 명확한 2-채널과 4-채널의 내부 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 7(c, f) 에서 보여지는 바와 같이 섬유 내부를 이루는 내부 채

널과 카본 벽이 부러진 부분이 없이 연속적으로 형성되어 있다. Fig. 7(f) 에서 3개의 채널은 관찰할 수 있으며 나머지 하나는 앞의 채널에 가려서 보이지 않으나 섬유 시작점을 보면 그 흔적을 찾을 수 있다. 이러한 FE-SEM과 TEM 이미지를 통해서 mcHCNF의 재현성 및 공축 전기방사에 의한 제어된 채널을 확인할 수 있었다.

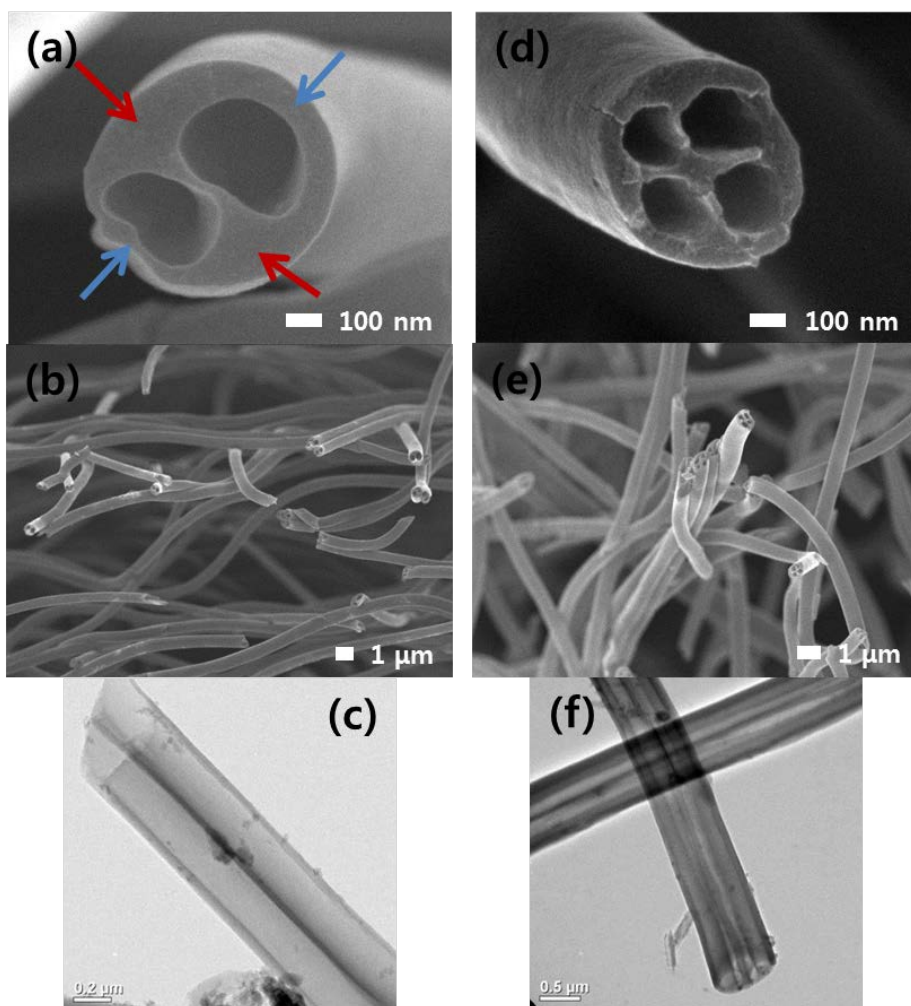


Figure 7. FE-SEM images of 2cHCNF with (a) high magnitude, (b) low magnitude, and 4cHCNF with (d) high magnitude, (e) low magnitude. TEM images of (c) 2cHCNF and (f) 4cHCNF.

Table 1. Diameter, shell depth, and channel diameter of mcHCNF and SimcHCNF (nm)

	2cHCNF	Si2cHCNF	4cHCNF	Si4cHCNF	Si1cHCNF
Diameter	671.03	1097.60	641.99	690.86	710.07
Shell depth (thin and thick)	49.58	61.32	58.77	61.76	126.81
	147.85	214.57			
Channel diameter	310.25	480.73	204.80	222.08	497.30

3.1.2. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유 형성

mcHCNF 제조와 같은 전기방사 조건과 열처리를 통해서 SimcHCNF를 제조하였다 Fig. 8(a, d)를 통해서 실리콘이 채워진 멀티 채널을 명확히 볼 수 있다. Si2cHCNF의 경우 2-채널에 실리콘이 잘 채워져 있는 것을 볼 수 있으나 Si4cHCNF의 경우 실리콘이 세 채널에만 채워져 있으며 나머지 하나는 비어 있다. 이는 나노 크기의 실리콘 입자의 aggregation에 의한 것으로 반복되는 aggregation과 그 사이의 빈 공간이 섬유 내부에 형성되어 있으며 (fig. 8(c, f)) 따라서 실리콘이 모든 네 채널에 채워진 단면을 찾을 확률은 2-채널에 비해서 매우 낮다. 게다가 이러한 반복되는 aggregation과 빈 공간은 Si4cHCNF의 경우 더 빈번하게 발견되는데 이는 Si4cHCNF의 내부 채널 지름 (222.08nm)은 Si2cHCNF의 내부 채널 지름 (480.78 nm)보다 작기 때문에 실리콘을 넣는데 더 큰 어려움이 있기 때문이다. 한편 이러한 어려움으로 인해서 Si4cHCNF 섬유 지름 (690. 85nm)이 Si2cHCNF 섬유

지름 (1097.59nm)보다 작은 결과가 생긴다. Fig. 8 (b, e) 는 고르게 전기방사된 Si2cHCNF와 Si4cHCNF의 모습을 보여준다. 추가적으로 SimcHCNF와의 전기화학 특성을 비교하기 위해서 Si1cHCNF (fig. 8(g))를 같은 전기방사 조건과 열처리 과정을 통해서 제조하였으며 Si1cHCNF의 섬유지름, 셀 두께, 채널 지름을 측정하였다.

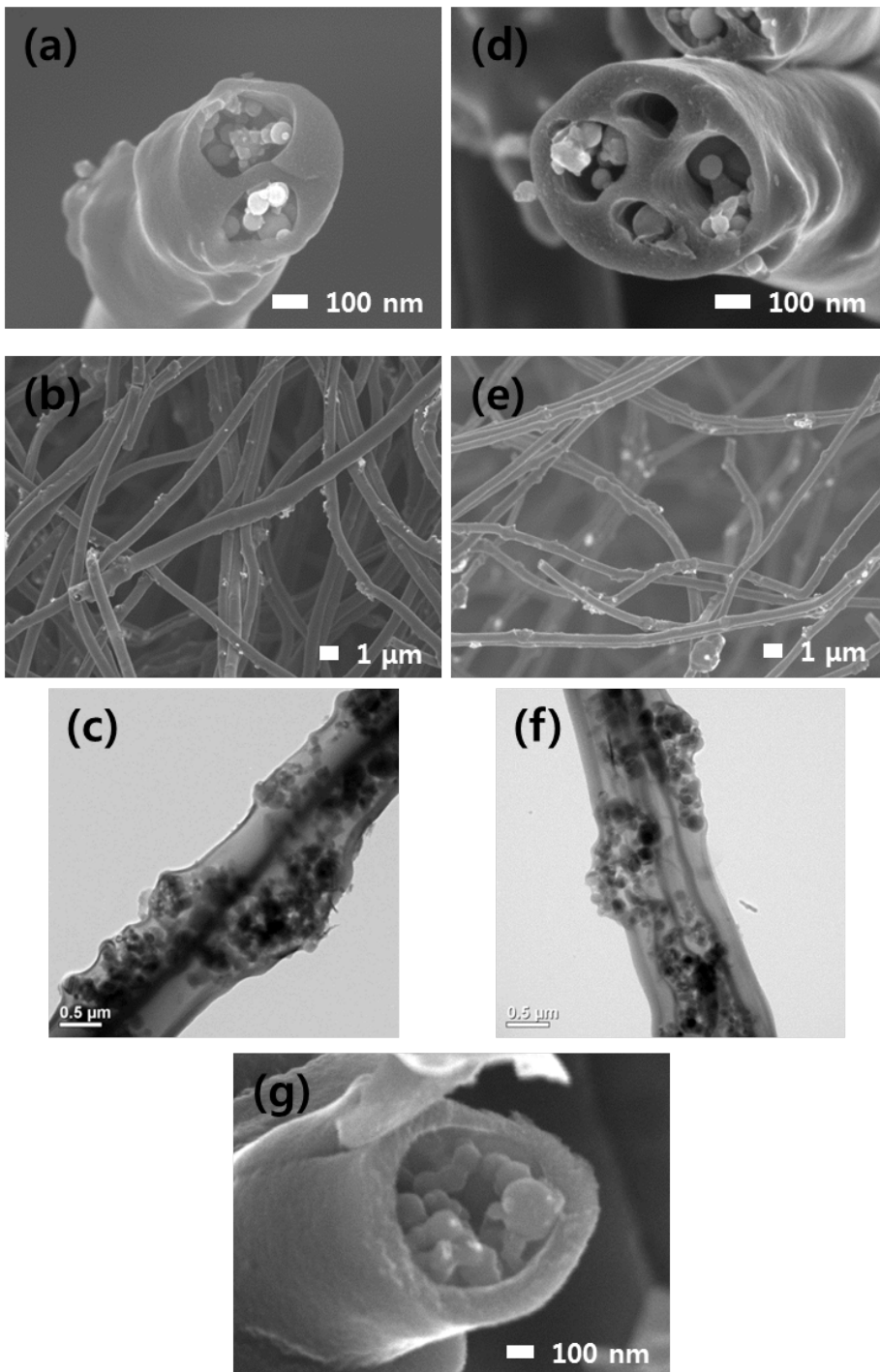


Figure 8. FE-SEM images of Si2cHCNF with (a) high magnitude, (b) low magnitude, and Si4cHCNF with (d) high magnitude, (e) low magnitude and SEM image of Si1cHCNF with (g) high magnitude. TEM image of (c) Si2cHCNF and (f) Si4cHCNF.

3.1.3. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 XRD 분석

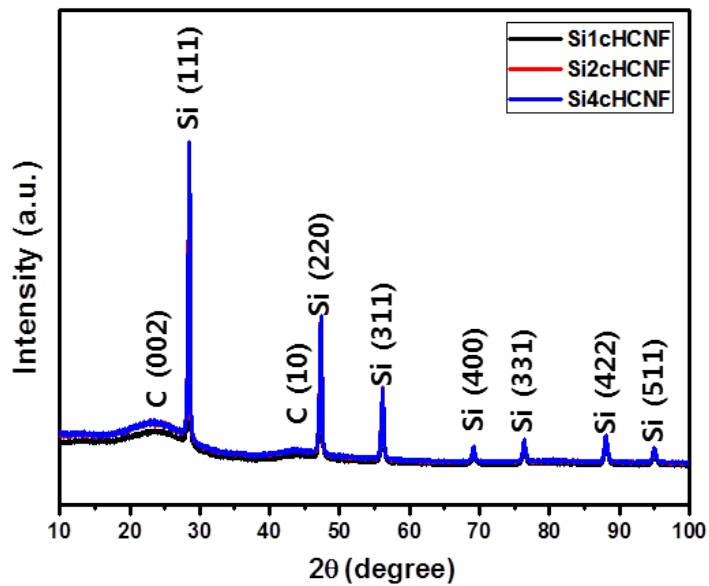


Figure 9. WAXD pattern of SimcHCNF

Fig. 6는 SimcHCNF의 WAXD 패턴으로 열처리 이후에도 여전히 실리콘이 결정성 상을 가지고 있으며 PAN은 카본 구조로 바뀐다는 것을 보여준다. Fig. 9에서 2개의 브로드 피크와 7개의 샤프한 피크를 보여주며 (002)와 (101)은 turbostratic 탄소를 (111), (220), (311), (422), (511)은 결정성 실리콘을 나타낸다. Turbostratic 탄소는 레이어 시퀀스 (layer sequence)가 살짝 어긋나 있는 탄소를 말한다. 7개의 샤프 피크는 결정성 실리콘이 열처리 중에도 부가적인 화학 반응 없이 결정성을 유지한다는 것을 보여준다.

3.1.4. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 TGA 분석

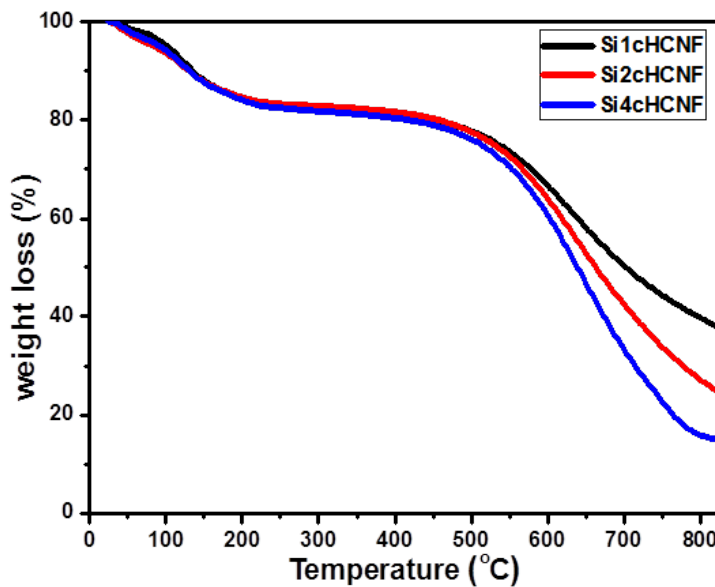


Figure 10. TGA of SimcHCNF

Table 2. Calculated quantity fraction of Si and C in SimcHCNF based on TGA

	Si1cHCNF	Si2cHCNF	Si4cHCNF
Si	32.15%	25.9%	18.1%
C	67.85%	74.1%	81.9%

Figure. 10과 Table 2는 SimcHCNF의 thermogravimetric 분석 (TGA)과 이에 해당하는 실리콘과 탄소의 무게비를 나타낸다. 200 °C까지의 무게 감소는 수증기에 의한 것으로 생각되며 이를 고려해서 200 °C 이 후의 무게 감소분을 탄소에 의한 것으로 보았다. 내부 채널의 수가 증가할수록 섬유는 더 작은 양의 실리콘을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 채널 지름의 감소 및 전기방사 시 코어와 셸을 당겨주는 구동력의 세기가 다르기 때문으로 사료된다. 셸 부분의 구동력은 Taylor cone 표면에 생기는 강한 정전기적 반발력에 의한 것이며 코어 부분의 구동력은 셸 부분에 의한 상대적으로 약한 전단력 (shear force)인데 섬유의 채널이 늘어날수록 코어부분을 끌어주는 셸부분의 PAN의 양이 줄어들고 이로 인해 단위면적당 전단력 또한 상대적으로 약해진다 [13]. 결과적으로 방출되는 코어의 실리콘이 분산된 SAN 용액의 양은 채널이 증가할수록 줄어들게 된다.

3.2. 멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 탄소나노섬유의 전지 시험

3.2.1. 멀티채널 탄소나노섬유의 전지 시험

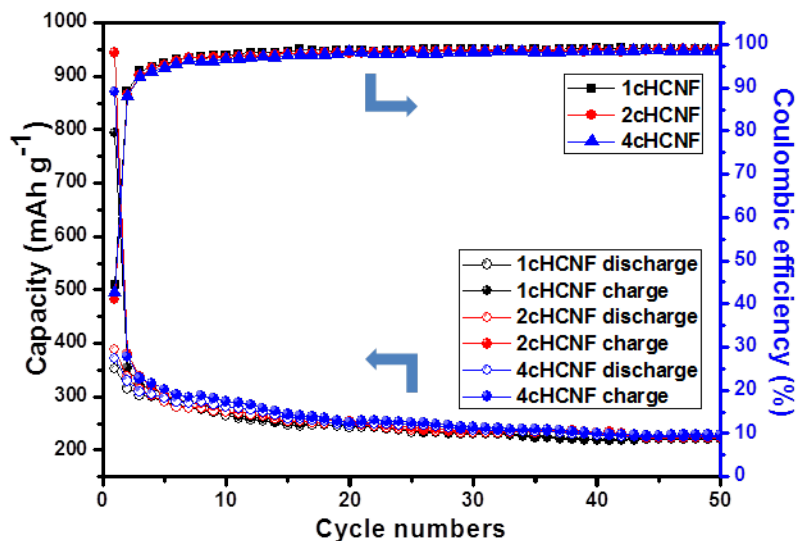
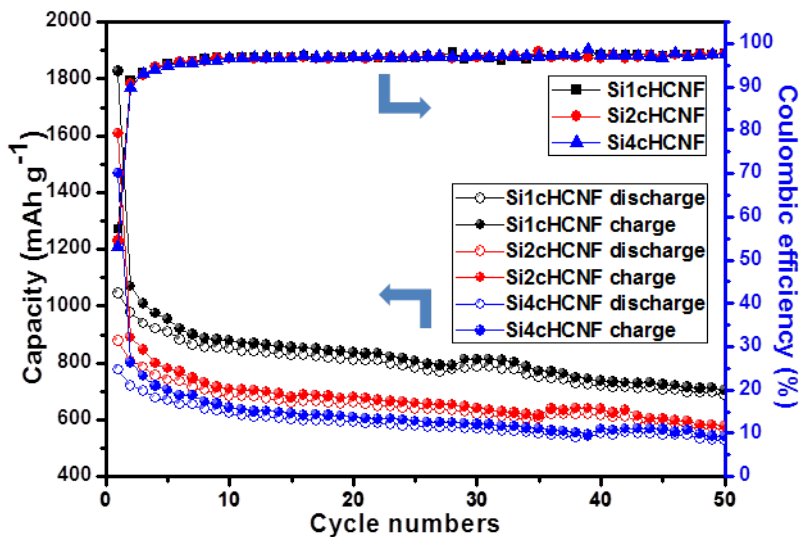


Figure 11. Comparison of the cycling performances of mcHCNF

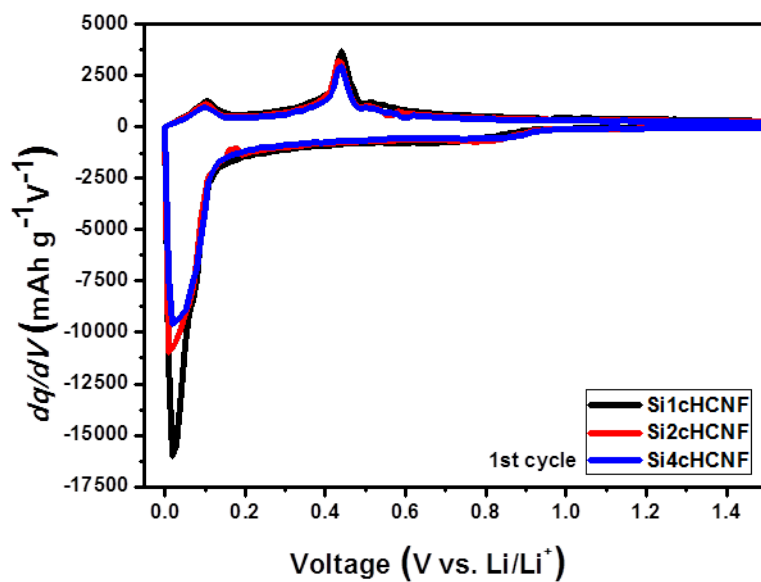
Fig. 11은 사이클에 따른 mcHCNF의 충·방전 용량과 coulombic efficiency를 나타낸다. 1cHCNF, 2cHCNF, 4cHCNF의 첫 번째 방전 용량은 각각 352, 388, 370 mAh/g이며 사이클이 진행될수록 방전 용량은 220 mAh/g으로 수렴한다. Coulombic

efficiency는 같은 사이클에서 충전 용량과 방전 용량의 비로 시료에 삽입되는 리튬 이온의 개수와 시료에서 탈리되는 리튬 이온의 개수 비로 볼 수 있다. 대부분의 전지 실험에서 첫 번째 사이클의 coulombic efficiency는 50 %이하로 낮는데 이는 리튬 이온이 전해질 분해로 인한 SEI (solid electrolyte interface) 형성이나 시료의 비정 부분에 갇히게 되면서 소모되기 때문이다. mHCNF의 coulombic efficiency는 3사이클 이후로 98 % 정도의 coulombic efficiency를 나타낸다.

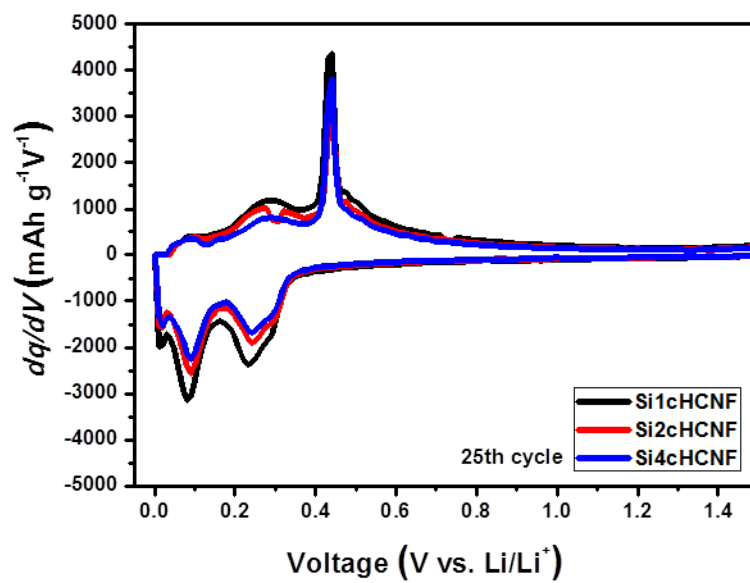
3.2.2. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 전지 시험



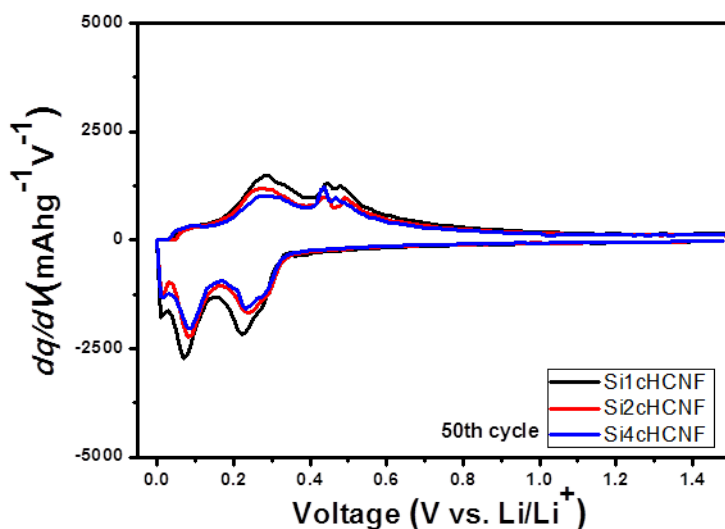
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 12. Comparison of (a) cycling performances of SimcHCNF, differential capacity at (b) 1st, (c) 25th, and (d) 50th of SimcHCNF

Fig. 12(a)는 사이클에 따른 SimcHCNF의 충·방전 용량과 coulombic efficiency를 나타낸다. Si1cHCNF, Si2cHCNF, Si4cHCNF의 첫 번째 방전 용량은 각각 1040, 876, 776 mAh/g이며 coulombic efficiency는 98%로 수렴한다. Si1cHCNF가 가장 높은 충·방전 용량을 나타내며 이는 Si1cHCNF의 실리콘 함량이 가장 높기 때문이다. 한편 Si1cHCNF와 Si2cHCNF의 실리콘 함량 차이 (6.25%)는 Si2cHCNF와 Si4cHCNF의 실리콘 함량 차이 (7.8%)보다 작음에도 불구하고 Si1cHCNF와 Si2cHCNF의 용량 차이는 Si2cHCNF와 Si4cHCNF의 용량 차이보다 크다. Si2cHCNF

의 실리콘 함량을 고려하더라도 Si2cHCNF의 상대적으로 낮은 용량에 대한 가능한 설명은 넓은 표면적에서 오는 나노 효과가 Si1cHCNF (710.07 nm)나 Si4cHCNF (690.85 nm)의 지름보다 더 큰 지름을 가지는 Si2cHCNF (1097.59 nm)의 경우 줄어들 수 있다 [33]. 게다가 Si2cHCNF의 경우 셀에서 실리콘까지의 거리 Si1cHCNF나 Si4cHCNF의 경우보다 더 긴 부분 (214.57 nm)이 있기 때문에 리튬 이온이 실리콘까지 도달하는데 더 긴 diffusion length를 가진다 [34]. 이 두 가지 이유 때문에 Si2cHCNF의 상대적으로 낮은 전기화학적 성능을 나타내며 이러한 경향은 fig. 9(c, d)나 fig. 10에도 나타난다. Fig. 12(b, c, d)는 각각 1, 25, 50 번째 사이클에서의 SimcHCNF의 differential capacity curve를 나타낸다. Differential capacity 그래프에서 voltage에 따라 나타나는 피크를 보고 어떤 물질이 리튬 이온과 반응하는지 알 수 있다. 0을 기준으로 아래는 충전 거동을 그 면적은 충전 용량을 나타내며 위로는 방전 거동을 그 면적은 방전 용량을 나타낸다. 1 번째 사이클 충전 거동 (fig. 12(b))에서 0.8 V 근처에서 브로드 피크가 나타나며 이는 전해질의 분해 및 SEI 층 형성과 관련된 피크이다. 0.2 V 이하에서 나타나는 피크는 리튬 이온 삽입에 의한 결정성 실리콘의 비정화와 탄소로의 가역적인 리튬 이온 삽입에 관련된 피크이며 방전 거동에서는 0.09와 0.44 V에서 실리콘에 의한 리튬 이온 탈리 피크가 나타난다. 2 번째 사이클 이후에서는 25 번째 사이클 충전 거동에서 (fig. 12(c)) 보여지는 바와 같이 0.24와 0.09 V에서 실리콘에 의한 리튬 이온 삽입 피크가 나타난다 [27, 35]. 사이클이 진행됨에 따라 Si4cHCNF의 실리콘에 의한 리튬 이온 탈리 피크가 Si2cHCNF의 경우보다 커지는 것을 알 수 있다.

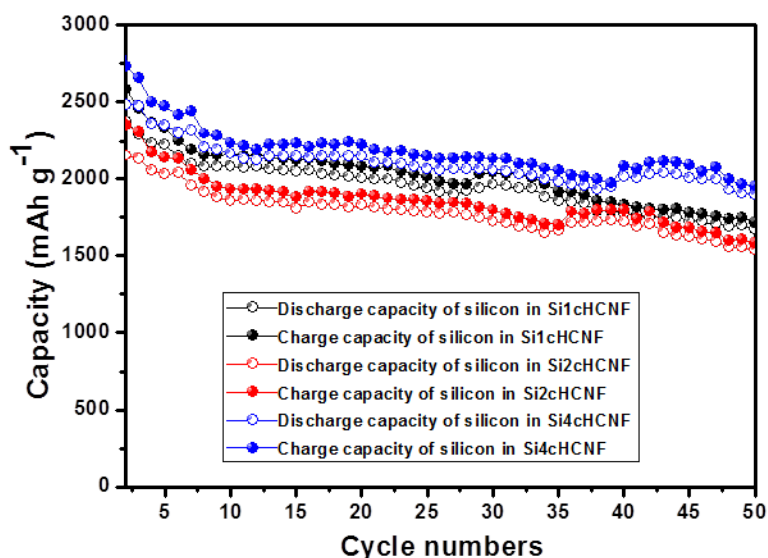


Figure 13. Recalculated cycling performances based on Si quantity in SimcHCNF

Table 3. Retention capacity at 50th cycle of SimcHCNF

	Si1cHCNF	Si2cHCNF	Si4cHCNF
Retention capacity at 50th cycle	66.82%	67.61%	72.59%

Fig. 13은 mcHCNF와 SimcHCNF의 충·방전 용량 (fig. 11, fig. 12(a))과 TGA (fig. 10 and table 2)를 바탕으로 SimcHCNF에서 실리콘의 비용량만을 계산한 그래프이다. SimcHCNF의 실리콘 함량이 차이가 있으므로 이를 단순히 비교하기에는 무리가 있다. 따

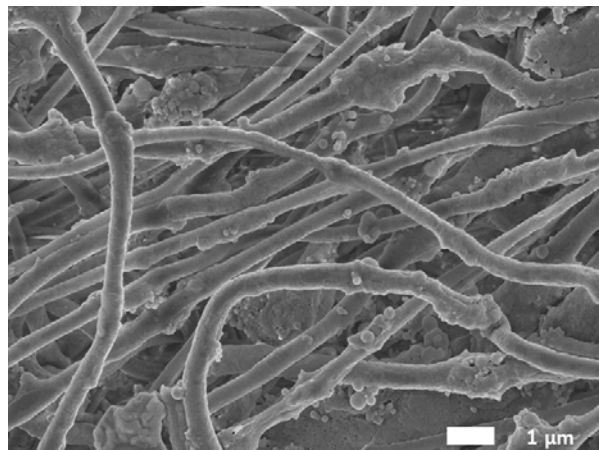
라서 아래의 식 (1)과 같이 SimcHCNF의 충·방전 용량 데이터에서 mcHCNF의 충·방전 용량 데이터에 TGA로 계산된 탄소의 분율을 곱해서 빼주고 그 값에 실리콘의 분율을 나누어 주었다 [13, 35-37].

$$Q_{Si} = \frac{Q_{total} - Q_{carbon} C_{carbon}}{C_{Si}} \quad (1)$$

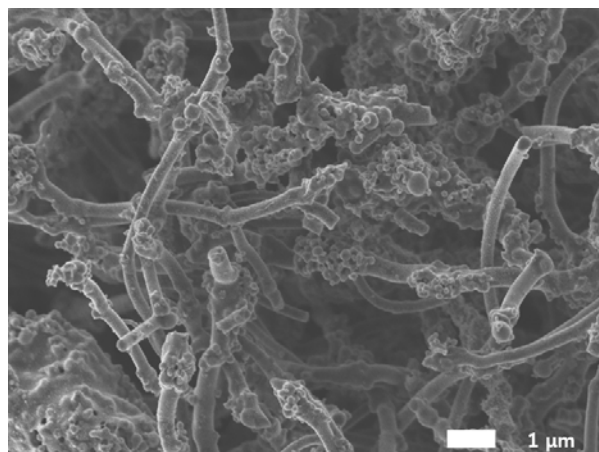
Si2cHCNF의 경우 가장 낮은 비용량을 보여주는 반면에 Si4cHCNF는 가장 높은 비용량을 보여주고 있다. Si4cHCNF에 실리콘 함량이 가장 낮음에도 불구하고 가장 높은 비용량을 나타내는 것은 실리콘과 카본 사이의 더 많은 전기적 접촉점이 실리콘의 더 많은 기여를 만들어 냈다고 여겨진다. Table. 3는 SimcHCNF의 50 번째 사이클에서의 retention capacity를 나타내는 표로 retention capacity는 첫 번째 사이클의 용량에 비해서 정해진 사이클에서의 용량이 어느 정도 되는지 알아보는 지표이다. 채널이 증가할수록 retention capacity가 상승하는 것을 볼 수 있으며 이는 섬유 내부에 도입된 탄소벽으로 인해서 충·방전 거동이 진행됨에 따라 큰 부피변화로 인한 실리콘의 구조 붕괴를 막아준다고 볼 수 있다.

3.3 나노배터리 평가

3.3.1 음극 평가



(a)



(b)

Figure 14. FE-SEM images of single electrospun (a) silicon: PAN – co-MAA nanofiber and (b) silicon : carbon nanofiber

실리콘과 PAN 혼합 용액의 단독 전기방사 시 방사가 일정하지 않을 때 생기는 드롭렛 (droplet) 없이 좋은 전기방사성을 보였다. Fig. 14는 각각 열처리 전 (a)과 후 (b)의 나노섬유로 두 경우 모두 실리콘의 aggregation에 의한 beads-on-string 구조를 관찰할 수 있으며 열처리 후 섬유의 지름이 줄어든 것을 볼 수 있다.

3.3.2 양극 평가

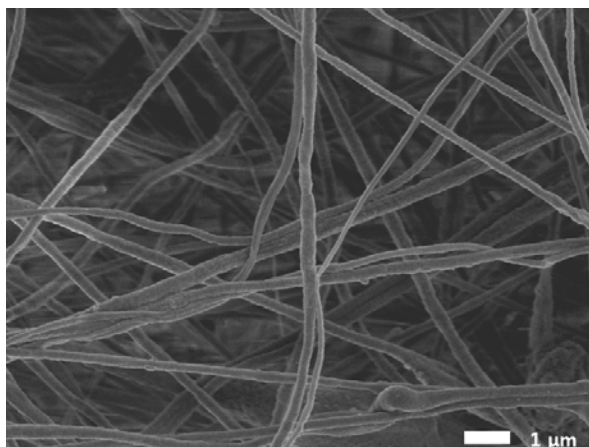


Figure 15. FE-SEM image of single electrospun LFP precursor: PAN

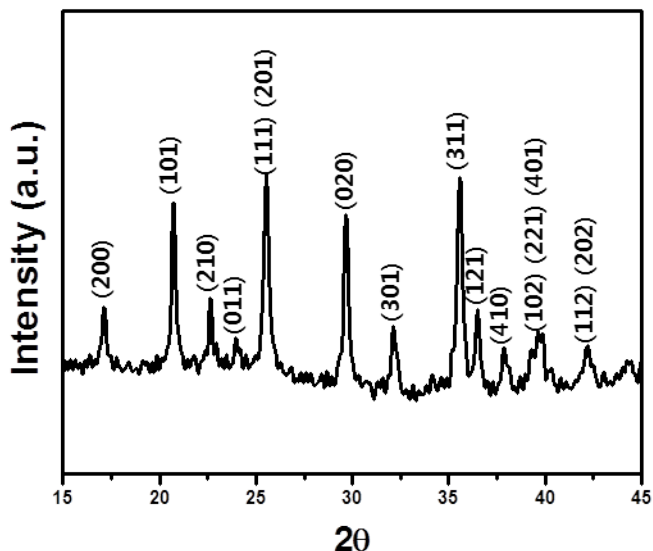
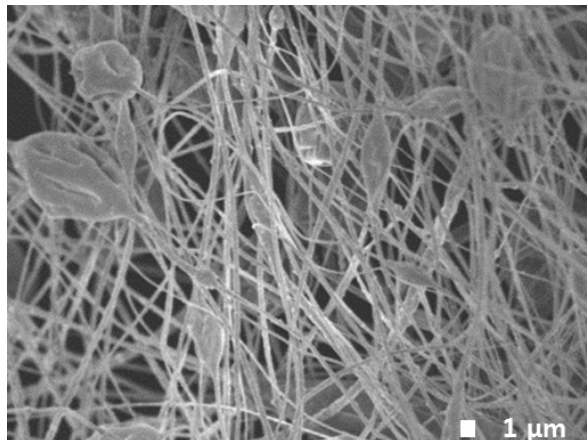


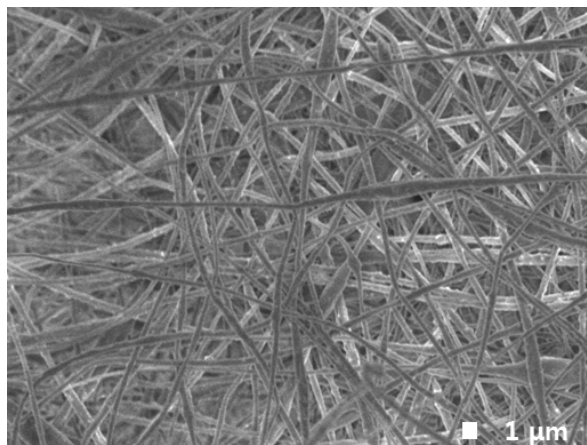
Figure 16. WAXD of heat treated LFP

LFP 전구체와 PAN 혼합 용액의 단독 전기방사 시 드롭렛 없이 방사되었으며 Fig. 15에서 보여지는 바와 같이 음극의 전기방사와 달리 매끈하게 방사된 모습을 볼 수 있다. LFP 전구체로 들어가는 물질 중 Lithium이나 Iron이 유기 작용기를 가지고 용액내에 분산되어 있기 때문에 실리콘과 같은 aggregation 현상은 보이지 않는다. Fig. 16은 750 °C에서 12 시간 동안 열처리한 LFP 전구체의 X-ray diffraction으로 orthorhombic 결정의 olivine LiFePO_4 의 구조를 볼 수 있으며 이는 참고 문헌과 일치함을 알 수 있다 [28, 29].

3.3.3 분리막 평가



(a)



(b)

Figure 17. FE-SEM image of single electrospun (a) alumina nanoparticle:SAN and (b) zonyl (fluorosurfactant, Dupont) added alumina:SAN

Aluminium oxide 나노파티클과 SAN 혼합 용액의 단독 방사의 경우 비드 (figure 17(a))가 실리콘에 비해서 더 빈번하게 관찰되었

으며 이러한 비드 형성을 억제하기 위해서 용매의 증발을 향상시키고 표면장력을 낮추어주는 계면활성제 (zonyl, Dupont)를 사용하였으며 비드의 형성이 줄어들었으며 섬유의 직경도 일정한 나노섬유를 얻을 수 있었다 (fig. 17(b)).

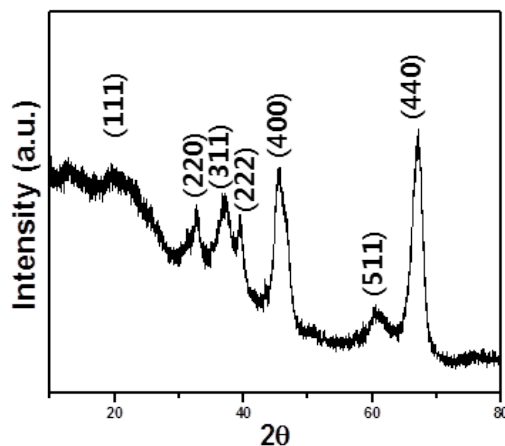


Figure 18. WAXD of heat treated single electrospun aluminium nanoparticle:SAN

Fig. 18은 aluminium oxide 나노파티클과 SAN 혼합 용액을 전기방사한 나노섬유를 750 °C에서 12 시간 동안 열처리한 시료의 XRD 그래프이다. 일반적인 γ - Al_2O_3 의 피크 [38]를 나타내나 SAN에서 남은 탄소 피크가 같이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 탄소가 남게되면 탄소의 전도성에 의해 분리막 기능이 저하되는 바 탄소의 함량을 낮추는게 앞으로의 연구의 관건이 될 것이다.

3.3.4 구조 확인

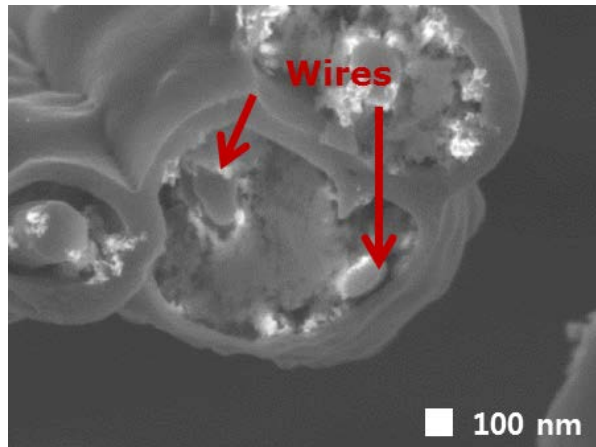


Figure 19. Two carbon wires embedded carbon nanofibers

구조 확인을 위해 방사가 용이한 PAN를 이용하여 코어 층의 양극과 음극을 대신하여 방사를 진행하였으며 fig. 19와 같이 독자적으로 형성된 2개의 와이어를 확인하였다. 이로써 목표로 하는 구조를 완성하였으나 나노배터리 제조에 활용하기에는 무리가 있다.

현재 문제가 되는 코어 층의 음극과 양극 용액의 점성 문제를 해결하여 추가 실험을 위 실험을 바탕으로 진행할 것이다. 나노배터리의 전기화학적 특성은 나노매니퓰레이터 (nanomanipulator)를 이용하여 측정할 것이며 나노 단위에서의 전지 특성을 평가할 것이다.

4. 결론

본 연구에서 멀티채널 공축 전기방사를 이용하여 멀티채널 탄소나노섬유 제조하였고 이를 바탕으로 Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유 제조하여 리튬 이온전지의 음극재료로 이용하였다. 한편 이때의 노즐 설계와 전기방사 방법을 토대로 리튬 이온전지의 음극, 양극, 분리막, 용기를 한번에 방사하는 실험을 진행하였다.

먼저 설계한 노즐의 가능성을 알아보기 위해 멀티채널 탄소나노섬유를 형성하였다. 전자현미경 (FE-SEM, TEM)을 통해서 섬유 지름, 셀 두께, 채널 지름을 측정하였으며 또한 섬유 내부에 명확히 형성된 채널과 탄소벽을 확인하였다. Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유를 제조하여 전자현미경을 통해 실리콘이 채워진 채널구조를 확인하였다. XRD 분석을 진행하였으며 그 결과 열처리 이 후에도 결정성 실리콘을 유지하였다. TGA 분석을 통해서 채널의 수가 많아질수록 실리콘의 함량이 작아지는 것을 관찰하였으며 이는 코어 용액과 셀 용액을 끌어당기는 구동력의 차이에 의한 것이라 보여진다.

멀티채널 탄소나노섬유와 Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 리튬 이온전지 음극으로서의 전기화학적 특성을 galvanostatic 충방전 실험을 통해서 확인하였다. 멀티채널 탄소나노섬유의 경우 3가지 경우 모두 비슷한 전기화학적 특성을 나타냈지만, Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유의 경우 채널 수가 작아질수록 높은 전기화학적 특성을 나타냈다. 이는 실리콘 함량 차이에 의한 것이며 따라서 단순히 비교하기에는 어려우므로 멀티채널 탄소나노섬유의 비용량, Si-filled 멀티채널 탄소나노섬유에서의 탄소 비율 및 실리콘 비율

을 이용하여 실리콘의 비용량을 계산한 결과 Si-filled 4-채널 탄소나노섬유의 경우가 가장 높게 나왔다. 이는 섬유 내부에 도입된 카본벽과 실리콘 사이의 늘어난 접촉점이 실리콘의 용량기여를 높인것으로 보여진다.

한편 위의 진행된 실험들을 바탕으로 리튬 이온전지의 음극, 양극, 분리막, 용기를 한번에 전기방사하는 실험을 진행하기 위해서 먼저 음극, 양극, 분리막 등으로 사용되는 각 용액들의 전기방사성을 확인하였다. 음극, 양극 분리막 용액은 단독 전기방사에서도 좋은 전기방사성을 보였다. 열처리 후 양극과 분리막의 XRD 측정 결과 양극에서는 LFP가 형성되었으며 분리막에서는 aluminium oxide의 구조를 보이는 것을 확인하였다. 나노배터리 제조는 방사시 이용되는 각 용액의 점성 및 유동 속도를 고려하여 연구할 것이다.

참고 문헌

1. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnology Advances, 2010. **28**(3): p. 325-347.
2. Mo, X.M., et al., *Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation*. Biomaterials, 2004. **25**(10): p. 1883-1890.
3. Dong, Z., S.J. Kennedy, and Y. Wu, *Electrospinning materials for energy-related applications and devices*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(11): p. 4886-4904.
4. Huang, Z.-M., et al., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(15): p. 2223-2253.
5. Teo, W.E. and S. Ramakrishna, *A review on electrospinning design and nanofibre assemblies*. Nanotechnology, 2006. **17**(14): p. R89.
6. Yin, Y., et al., *Silver Nanowires Can Be Directly Coated with Amorphous Silica To Generate Well-Controlled Coaxial Nanocables of Silver/Silica*. Nano Letters, 2002. **2**(4): p. 427-430.
7. Obare, S.O., N.R. Jana, and C.J. Murphy, *Preparation of Polystyrene- and Silica-Coated Gold Nanorods and Their Use as Templates for the Synthesis of Hollow Nanotubes*. Nano

- Letters, 2001. **1**(11): p. 601-603.
8. Mayya, K.S., et al., *Nanotubes Prepared by Templating Sacrificial Nickel Nanorods*. Nano Letters, 2001. **1**(12): p. 727-730.
 9. Shi, W.S., et al., *Coaxial Three-Layer Nanocables Synthesized by Combining Laser Ablation and Thermal Evaporation*. Advanced Materials, 2000. **12**(24): p. 1927-1930.
 10. Zhang, Y., et al., *Coaxial Nanocable: Silicon Carbide and Silicon Oxide Sheathed with Boron Nitride and Carbon*. Science, 1998. **281**(5379): p. 973-975.
 11. Sun, Z., et al., *Compound Core-Shell Polymer Nanofibers by Co-Electrospinning*. Advanced Materials, 2003. **15**(22): p. 1929-1932.
 12. Kalra, V., et al., *Confined Assembly of Asymmetric Block-Copolymer Nanofibers via Multiaxial Jet Electrospinning*. Small, 2009. **5**(20): p. 2323-2332.
 13. Lee, B.-S., et al., *Novel multi-layered 1-D nanostructure exhibiting the theoretical capacity of silicon for a super-enhanced lithium-ion battery*. Nanoscale, 2014. **6**(11): p. 5989-5998.
 14. Lee, B.-S., et al., *Facile conductive bridges formed between silicon nanoparticles inside hollow carbon nanofibers*. Nanoscale, 2013. **5**(11): p. 4790-4796.
 15. Lee, S., G.D. Moon, and U. Jeong, *Continuous production of uniform poly(3-hexylthiophene) (P3HT) nanofibers by electrospinning and their electrical properties*. Journal of

- Materials Chemistry, 2009. **19**(6): p. 743–748.
16. Loscertales, I.G., et al., *Micro/Nano Encapsulation via Electrified Coaxial Liquid Jets*. Science, 2002. **295**(5560): p. 1695–1698.
 17. Hosono, E., et al., *Synthesis of Triaxial LiFePO₄ Nanowire with a VGCF Core Column and a Carbon Shell through the Electrospinning Method*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **2**(1): p. 212–218.
 18. Chen, H., et al., *Nanowire-in-Microtube Structured Core/Shell Fibers via Multifluidic Coaxial Electrospinning*. Langmuir, 2010. **26**(13): p. 11291–11296.
 19. Zhao, Y., X. Cao, and L. Jiang, *Bio-mimic Multichannel Microtubes by a Facile Method*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(4): p. 764–765.
 20. Zhao, T., et al., *Multichannel TiO₂ hollow fibers with enhanced photocatalytic activity*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(24): p. 5095–5099.
 21. Li, W., et al., *Fabrication of nanostructured metal nitrides with tailored composition and morphology*. Chemical Communications, 2011. **47**(12): p. 3619–3621.
 22. Tang, K., et al., *Multichannel hollow TiO₂ nanofibers fabricated by single-nozzle electrospinning and their application for fast lithium storage*. Electrochemistry Communications, 2013. **28**(0): p. 54–57.
 23. Chen, H., et al., *Fabrication of Hierarchically Porous Inorganic Nanofibers by a General Microemulsion Electrospinning*

- Approach*. Small, 2011. **7**(13): p. 1779–1783.
24. Jeffries, E.M. and Y. Wang, *Biomimetic micropatterned multi-channel nerve guides by templated electrospinning*. Biotechnology and Bioengineering, 2012. **109**(6): p. 1571–1582.
 25. Lee, B.-S., et al., *An effective method for manufacturing hollow carbon nanofibers and microstructural analysis*. Macromolecular Research, 2012. **20**(6): p. 605–613.
 26. Lee, B.-S., et al., *Anodic properties of hollow carbon nanofibers for Li-ion battery*. Journal of Power Sources, 2012. **199**(0): p. 53–60.
 27. Lee, B.-S., et al., *Fabrication of Si core/C shell nanofibers and their electrochemical performances as a lithium-ion battery anode*. Journal of Power Sources, 2012. **206**(0): p. 267–273.
 28. Toprakci, O., et al., *Fabrication and electrochemical characteristics of electrospun LiFePO₄/carbon composite fibers for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(18): p. 7692–7699.
 29. Toprakci, O., et al., *Carbon Nanotube-Loaded Electrospun LiFePO₄/Carbon Composite Nanofibers As Stable and Binder-Free Cathodes for Rechargeable Lithium-Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(3): p. 1273–1280.
 30. Augustin, S., et al., *Ceramic but flexible: new ceramic membrane foils for fuel cells and batteries*. Desalination, 2002. **146**(1–3): p. 23–28.
 31. Orendorff, C.J., et al., *Advanced inactive materials for improved lithium-ion battery safety*, 2012, Sandia National

Laboratories.

32. Wang, G.X., et al., *Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2-3): p. 443-447.
33. Kim, C., et al., *Fabrication of Electrospinning-Derived Carbon Nanofiber Webs for the Anode Material of Lithium-Ion Secondary Batteries*. Advanced Functional Materials, 2006. **16**(18): p. 2393-2397.
34. Jiang, C., E. Hosono, and H. Zhou, *Nanomaterials for lithium ion batteries*. Nano Today, 2006. **1**(4): p. 28-33.
35. Ng, S.-H., et al., *Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-Ion Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(41): p. 6896-6899.
36. Chou, S.-L., et al., *Silicon/Single-Walled Carbon Nanotube Composite Paper as a Flexible Anode Material for Lithium Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(37): p. 15862-15867.
37. Magasinski, A., et al., *High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach*. Nat Mater, 2010. **9**(4): p. 353-358.
38. Lian, J., et al., *One-step ionothermal synthesis of [gamma]-Al₂O₃ mesoporous nanoflakes at low temperature*. Chemical Communications, 2010. **46**(15): p. 2650-2652.

Abstract

This paper reports on the fabrication and property evaluation of multi-channel hollow carbon nanofibers and Si-filled multi-channel carbon nanofibers fabricated by using coaxial electrospinning. This paper proves the improvement of specific capacity of Si as the number of Si-stuffed channel inside nanofibers. This study includes the following contents.

Optimized nozzle including the core-cut concept was firstly designed for electrospinning multi-channel carbon nanofibers. The morphology, microstructure, and material composition of the fibers were examined by FE-SEM, TEM, WAXD, and TGA. They showed homogeneous multi-channel structure and carbon walls inside nanofibers. To investigate electrochemical properties of Si-filled multi-channel carbon nanofibers, galvanostatic charge-discharge test was conducted. When the specific capacity of silicon in Si-filled multi-channel carbon nanofibers was calculated based on carbon and silicon fraction in Si-filled multi-channel carbon nanofibers, 4-channel Si-filled carbon nanofibers showed the highest specific capacity of silicon and buffering effect although it has the lowest silicon quantity.

Furthermore, to conduct the experiment about electrospinning anode, cathode, separator, and container at once, the electrospinnability of solutions of anode, cathode,

and separator was investigated as beginning experiment.

Keywords: *Coaxial electrospinning, electrochemical properties, lithium-ion battery, multi-channel carbon nanofibers, Si-filled multi-channel carbon nanofibers*

Student Number: *2012-23147*